

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-256440

(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl. C08F291/02
C08F255/06
C08F283/00
C08F287/00

(21)Application number : 05-046892

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1993

(72)Inventor : SUGIURA MOTOYUKI
YAMADA TOMIO
ITO TETSUYA

(54) GRAFT COPOLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce easily at good efficiency a graft copolymer comprising a thermoplastic elastomer segment and a vinyl polymer segment and improved in heat resistance, mechanical properties, moldability and molding appearance without detriment to the inherent flexibility of the thermoplastic elastomer.

CONSTITUTION: This graft copolymer is the one comprising a thermoplastic elastomer segments and vinyl polymer segments and having a multi-phase structure in which segments of one kind form a disperse phase of spherical particles as fine as 0.01-5 μ m in a continuous phase formed from segments of the other kind. This production process comprises producing a precursor of a graft polymer from a thermoplastic elastomer and a vinyl polymer which is a copolymer of a vinyl monomer with a radical-polymerizable organic peroxide and having an active oxygen content of 0.003-0.73wt.% and melt-kneading this precursor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3389627

[Date of registration] 17.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The graft copolymer characterized by having the polyphase structure in which the dispersed phase of a detailed particle was formed into the continuous phase in which it becomes from a thermoplastic-elastomer segment and a vinyl system polymer segment, and one segment is formed of the segment of another side.

[Claim 2] The manufacture approach of the graft copolymer characterized by carrying out melting kneading of thermoplastic elastomer and the graft-ized precursor which consists of a vinyl system polymer which are a vinyl system monomer and a copolymer of radical polymerization nature organic peroxide, and has 0.003 - 0.73% of the weight of the amount of active oxygen.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the graft copolymer excellent in thermal-resistance, mechanical physical-properties, and fabricating-operation nature etc., and its manufacture approach including thermoplastic elastomer. This graft copolymer is useful as a molding material, adhesives, coating, a modifier, a macromolecule compatibilizer, etc. in large fields, such as autoparts, electrical and electric equipment and electronic parts, and industrial components.

[0002]

[Description of the Prior Art] The outstanding impact resilience, thermal resistance, fabricating-operation nature, etc. are accepted, and thermoplastic elastomer is used in many fields. However, recently, much more high performance-ization of thermoplastic elastomer is demanded and the attempt which blends various polymers is made.

[0003] For example, in order to raise the thermal resistance of a thermoplastic polyurethane system elastomer, the constituent which blended the acrylonitrile styrene copolymer is indicated by JP,3-35055,A. Furthermore, resin, such as diene system rubber and polystyrene, is blended under existence of a peroxide to thermoplastic elastomer, and the elastomer constituent which improved flexibility, reinforcement, and fabricating-operation nature is indicated by JP,4-76063,A.

[0004]

[The technical problem which invention will solve and to carry out] However, in order that vinyl system polymers including thermoplastic elastomer and an acrylonitrile styrene copolymer may not almost have compatibility, phase separation of them is carried out only by blending. Therefore, there are flexibility based on thermoplastic elastomer and a fault that physical properties, such as thermal-resistance, mechanical physical-properties, and fabricating-operation nature and an appearance, will fall greatly further, and the improvement is desired.

[0005] While this invention is made paying attention to the problem of such a conventional technique and that object maintains the flexibility of thermoplastic elastomer, it is in offering the graft copolymer excellent in the appearance of thermal-resistance, mechanical physical-properties, and fabricating-operation nature and mold goods. Moreover, other objects are to offer the manufacture approach of a graft copolymer that graft efficiency can obtain highly and easily the graft copolymer which consists of a thermoplastic-elastomer segment and a vinyl system polymer segment.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the graft copolymer of the 1st invention consists of a thermoplastic-elastomer segment and a vinyl system polymer segment, and it has the polyphase structure in which the dispersed phase of a detailed particle was formed into the continuous phase in which one segment is formed of the segment of another side.

[0007] Moreover, the manufacture approach of the graft copolymer the 2nd invention is characterized by carrying out melting kneading of thermoplastic elastomer and the graft-ized

precursor which consists of a vinyl system polymer which are a vinyl system monomer and a copolymer of radical polymerization nature organic peroxide, and has 0.003 – 0.73% of the weight of the amount of active oxygen.

[0008] With the thermoplastic elastomer used by this invention, a thermoplastic polyolefine system elastomer, a polystyrene system elastomer, a polyurethane system elastomer, a polyester system elastomer, a polyamide system elastomer, a polyvinyl chloride system elastomer, etc. can specifically be mentioned. A mechanical strength and the heat-resistant amelioration effectiveness have a polyolefine system elastomer, a polystyrene system elastomer, and a highly desirable polyurethane system elastomer also in these thermoplastic elastomer. Furthermore, the moldability amelioration effectiveness has the highly most desirable polyolefine system elastomer.

[0009] That consists of olefin system copolymer rubber and a liquid crystallinity olefin system polymer, and these are carrying out [that] joint bridge formation as the above-mentioned polyolefine system elastomer is desirable. The olefin system copolymer rubber which constitutes a polyolefine system elastomer is the copolymer of at least one sort of polyenes (usually diene), and two or more sorts of nonpolar alpha olefin monomers, and is the rubber-like copolymer of amorphism nature intrinsically. For example, ethylene-propylene-diene copolymerization rubber (EPDM) is suitable.

[0010] Moreover, said crystalline olefin system polymer is a crystalline polymer obtained by carrying out the polymerization of ethylene, a propylene, butene-1, and the nonpolar alpha olefin monomer of pentene-1 grade with a conventional method. Typically, although polyethylene and its copolymer, polypropylene and its copolymer, polybutene, etc. are mentioned, polypropylene and its copolymer are [among these] suitable.

[0011] 60 – 20 % of the weight has [the rate of olefin system copolymer rubber and a crystalline olefin system polymer / a crystalline olefin system polymer] olefin system copolymer rubber usually desirable 40 to 80% of the weight to both components. Kneading processing is carried out above the melting point, and both components serve as a thermoplastic polyolefine system elastomer.

[0012] In order to give a property useful as an elastomer, it is desirable to vulcanize olefin system copolymer rubber, and said kneading processing is carried out under existence of vulcanizing agents, such as a peroxide, FINORU resin, and sulfur, in this case.

[0013] In addition, the thermoplastic polyolefine system elastomer may contain other components, unless the rubber property etc. is spoiled. Specifically, they are oil, a bulking agent, carbon black, a stabilizer, etc.

[0014] Said polystyrene system elastomer is a block copolymer containing the polymer of at least one vinyl aromatic series monomer, and the polymer of at least one conjugated diene. This may be a straight chain mold or may be a radial mold. Moreover, it does not matter even if the polymer containing conjugated diene may be a random copolymer with a small amount of vinyl aromatic series monomer and it is the so-called taper mold block copolymer which the amount of vinyl aromatic series monomers ****.

[0015] There is especially no limit about the structure of a block copolymer, and either n (A-B) mold a n-A (A-B) mold or (A, B) a n-C mold can be used. Among a formula, in the polymer of a vinyl aromatic series monomer, and B, the polymer of conjugated diene and C show coupling agent residue, and n shows [A] one or more integers. In addition, in the above-mentioned block copolymer, it is also possible to use the block copolymer with which hydrogenation of the conjugated diene part was carried out.

[0016] As the above-mentioned vinyl aromatic series monomer, styrene, alpha-styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, or vinyl naphthalene is used. Especially styrene is [among these] desirable. Moreover, as conjugated diene, 1,3-butadiene, an isoprene, piperylene, etc. are used and 1,3-butadiene and an isoprene are especially desirable in these.

[0017] 10,000-800,000 are desirable still more desirable, and the weight average molecular weight of a block copolymer is 50,000-500,000. Moreover, the content of the vinyl aromatic series monomer in a block copolymer has 5 – 60 desirable % of the weight, and its 20 – 50 % of the weight is still more desirable.

[0018] Said polyurethane system elastomer means the polymer obtained by intramolecular through a urethane bond by the polyaddition reaction by using long-chain polyol, short chain polyol, a short chain glycol, diisocyanate, etc. as a raw material.

[0019] There are Pori (1, 4-butylene horse mackerel peat), Pori (1, 6-hexane horse mackerel peat), the poly caprolactone, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, polyoxy tetramethylene glycol, etc. in the long-chain polyol which is the raw material of this thermoplastic polyurethane elastomer. Moreover, there are ethylene glycol, 1, 4-butanediol, 1,6-hexanediol, etc. in a short chain glycol. Furthermore, as diisocyanate, there are tolylene diisocyanate, 4, and 4-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, etc. And a soft segment is formed by long-chain polyol and diisocyanate, and a hard segment is formed by the short chain glycol and diisocyanate.

[0020] The weight average molecular weight of a thermoplastic polyurethane elastomer is 10,000-300,000 preferably [it is desirable and] to 5,000-500,000, and a pan. next, as a vinyl system monomer used by this invention Specifically Styrene, nuclear substitution styrene, for example, methyl styrene, dimethyl styrene, Ethyl styrene, isopropyl styrene, KURORU styrene, and alpha-permutation styrene, for example, alpha methyl styrene, A vinyl aromatic series monomer, an acrylic acid, or methacrylic acids, such as alpha-ethyl styrene, The alkyl ester of the carbon numbers 1-7 of an acrylic acid or a methacrylic acid, For example, methyl - of an acrylic acid (meta), ethyl -, propyl -, isopropyl -, Acrylic ester (meta) monomers, such as butyl -, glycidyl -, 2-hydroxyethyl -, and 2-hydroxypropyl -, Vinylcyanide monomers, such as acrylonitrile or a methacrylonitrile, Vinyl ester monomers, such as vinyl acetate and propionic-acid vinyl, acrylamide, They are vinyl monomers, such as Monod of maleimide, such as acrylamide (meta) monomers, such as methacrylamide, a maleic anhydride, phenyl maleimide, and cyclohexyl maleimide, and a maleic acid, and G ester. A vinyl aromatic series monomer, an acrylic ester (meta) monomer, a vinylcyanide monomer, and a vinyl ester monomer are preferably used also especially in these.

[0021] Since especially the vinyl system polymer obtained by carrying out the polymerization of a vinyl aromatic series monomer or (meta) the acrylic ester monomer 50% of the weight or more has the good dispersibility at the time of blending a graft copolymer to other polymers, it is desirable. Moreover, since the dispersibility to other polymers of a graft copolymer improves much more and the amelioration effectiveness of various functions becomes good, the vinyl system polymer obtained by copolymerizing the monomer which has functional groups, such as an epoxy group, a hydroxyl group, an acid (anhydride radical), and an amino group, with the above-mentioned monomer is desirable. Furthermore, the vinyl copolymer which consists of heat-resistant 50 - 100 % of the weight of vinyl aromatic series monomers from a viewpoint and 0 - 50 % of the weight of vinylcyanide monomers is desirable.

[0022] The graft copolymer as used in the field of this invention has the polyphase structure with which the vinyl system polymer segment or thermoplastic-elastomer segment from which it differs, and which is a component formed the dispersed phase of a detailed particle into the continuous phase formed of a thermoplastic-elastomer segment or a vinyl system polymer segment. This detailed particle is distributed to homogeneity usually almost spherically. It is more desirable to be a vinyl system polymer from a viewpoint of a moldability, although the segments currently distributed may be any of thermoplastic elastomer and a vinyl system polymer.

[0023] The particle diameter of the segment currently distributed has desirable 0.01-5 micrometers, and its 0.05-1 micrometer is still more desirable. When the particle diameter of a distributed segment is less than 0.01 micrometers, or when exceeding 5 micrometers, there is a possibility that many physical properties of a graft copolymer become inadequate, for example, an appearance may get worse or mechanical physical properties may fall.

[0024] the number average degree of polymerization of the vinyl system polymer which constitutes the graft copolymer of this invention -- 5-10000 -- desirable -- 10-5000 -- it is 100-2000 most preferably. Although it is possible, since thermal resistance falls or an appearance gets worse, it is not desirable to raise the moldability of the graft copolymer of this invention as a number average degree of polymerization is less than five. Moreover, if a number average degree of polymerization exceeds 10000, it is not desirable in order for melt viscosity to

become high, for a moldability to fall or for surface gloss to fall.

[0025] As for the graft copolymer of this invention, a thermoplastic-elastomer segment becomes desirable from 50 - 90 % of the weight most preferably 20 to 90% of the weight still more preferably five to 95% of the weight. Therefore, a vinyl system polymer segment is 50 - 10 % of the weight most preferably 80 to 10% of the weight still more preferably 95 to 5% of the weight.

[0026] A thermoplastic-elastomer segment becomes [flexibility / inadequate] being less than 5 % of the weight and is not desirable. Moreover, if a thermoplastic-elastomer segment exceeds 95 % of the weight, since thermal resistance and the moldability amelioration effectiveness are inadequate, it is not desirable.

[0027] The approach shown below is suitable for the graft-ized method at the time of manufacturing the graft copolymer of this invention. Since the secondary condensation by heat does not take place, it excels in many physical properties, and graft efficiency is high and it is because the manufacture approach is also simple.

[0028] Hereafter, the manufacture approach of the graft copolymer this invention is explained in full detail concretely. That is, water is made to suspend the particle 100 weight section of thermoplastic elastomer first. Independently, the following solution is added to at least one sort of vinyl monomers 5 - the 400 weight sections. The solution dissolves 0.01 - 10 weight section for the radical polymerization initiator whose decomposition temperature for obtaining 0.1 - 10 weight section and the half-life of 10 hours for one sort or two sorts or more of mixture of radical polymerization nature organic peroxide expressed with the following general formula (1) or (2) to this vinyl monomer 100 weight section is 40-90 degrees C to a total of 100 weight sections of a vinyl monomer and radical polymerization nature organic peroxide.

[0029] And it heats on the conditions from which decomposition of a radical polymerization initiator does not arise substantially, and a vinyl monomer, radical polymerization nature organic peroxide, and a radical polymerization initiator are made to sink into the particle of thermoplastic elastomer. Make the temperature of this aqueous suspension rise, a vinyl monomer and radical polymerization nature organic peroxide are made to copolymerize in the particle of thermoplastic elastomer, and a graft-ized precursor is obtained.

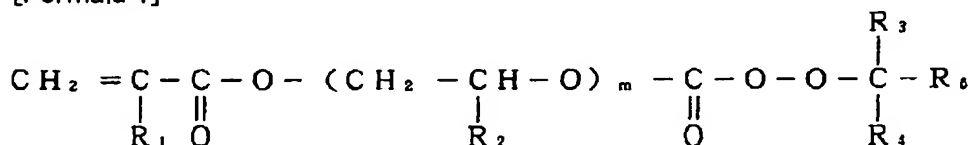
[0030] As for the graft-ized precursor of this invention, it is desirable that the vinyl system polymer blended in it contains 0.003 - 0.73 % of the weight as active oxygen. It falls [the graft-ized ability of a graft-ized precursor] that this amount of active oxygen is less than 0.003 % of the weight to the degree of pole and is not desirable. Moreover, when 0.73 % of the weight is exceeded, generation of gel increases in the case of graft-izing, and it is not desirable. In addition, the amount of active oxygen in this case can extract a vinyl system polymer from the graft-ized precursor of this invention by solvent extraction, and can compute it by calculating the amount of active oxygen of this vinyl system polymer by the iodometry method.

[0031] Subsequently, the graft copolymer of this invention can be obtained by kneading a graft-ized precursor under 100-300-degree C melting. At this time, even if it mixes thermoplastic elastomer or a vinyl system polymer independently to a graft-ized precursor and kneads under melting to it, a graft copolymer can be obtained. It is the graft copolymer which the most desirable one kneaded the graft-ized precursor under melting, and was obtained from the point of graft efficiency and productivity.

[0032] The radical polymerization nature organic peroxide expressed with said general formula (1) is the following compound.

[0033]

[Formula 1]

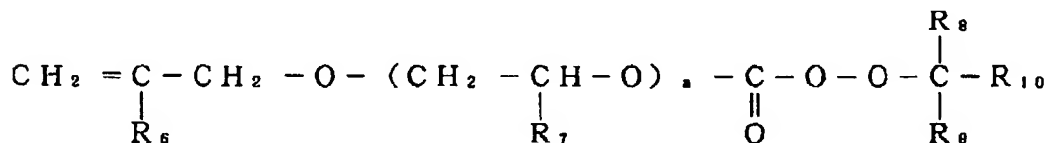


[0034] The inside of a formula, and R1 A hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-2, and R2 A hydrogen atom or a methyl group, and R3 And R4 It is the alkyl group of carbon

numbers 1-4, and R5, respectively. The alkyl group of carbon numbers 1-12, a phenyl group, an alkylation phenyl group, or the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-12 is shown. m is 1 or 2. [0035] Moreover, the radical polymerization nature organic peroxide expressed with said general formula (2) is the following compound.

[0036]

[Formula 2]



[0037] The inside of a formula, and R6 A hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4, and R7 A hydrogen atom or a methyl group, and R8 And R9 The alkyl group of carbon numbers 1-4 and R10 show the alkyl group of carbon numbers 1-12, a phenyl group, alkylation phenyl, or the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-12, respectively. n is 0, 1, or 2.

[0038] As radical polymerization nature organic peroxide expressed with a general formula (1), specifically t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-amyl peroxy AKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-hexyl peroxy AKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, 1, 1 and 3, and 3-tetramethylbutylperoxy AKURIROIROKISHI ethyl carbonate, Cumyl peroxy AKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, p-isopropyl cumyl peroxy AKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-amyl peroxy METAKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-hexyl peroxy METAKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, 1, 1 and 3, and 3-tetramethylbutylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate, Cumyl peroxy METAKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, p-isopropyl cumyl peroxy METAKURIROIROKISHIECHIRU carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-AMIRUPERUOKISHIAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-hexyl PERUOKISHIAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, 1, 1, 3, and 3-tetramethylbutylperoxy AKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, KUMIRUPERUOKISHIAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, p-isopropyl KUMIRUPERUOKISHIAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-AMIRUPERUOKISHIMETAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-hexyl peroxy METAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, 1, 1, 3, and 3-tetramethylbutylperoxy METAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, KUMIRUPERUOKISHIMETAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, p-isopropyl KUMIRUPERUOKISHIMETAKURIROIROKISHI ethoxyethyl carbonate, t-butylperoxy AKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, t-AMIRUPERUOKISHIAKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, t-hexyl PERUOKISHIAKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, 1, 1, 3, and 3-tetramethylbutylperoxy AKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, KUMIRUPERUOKISHIAKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, p-isopropyl KUMIRUPERUOKISHIAKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, t-AMIRUPERUOKISHIMETAKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, t-hexyl PERUOKISHIMETAKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, 1, 1, 3, and 3-tetramethylbutylperoxy METAKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, KUMIRUPERUOKISHIMETAKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, p-isopropyl KUMIRUPERUOKISHIMETAKURIROIROKISHI isopropyl carbonate, etc. are illustrated.

[0039] furthermore, as a compound expressed with a general formula (2) t-butylperoxy allyl carbonate, t-amyl peroxy allyl carbonate, t-hexyl peroxy allyl carbonate, 1, 1 and 3, 3-tetramethylbutylperoxy allyl carbonate, p-menthonaphtene peroxy allyl carbonate, cumyl peroxy allyl carbonate, t-butylperoxy metalllyl carbonate, t-amyl peroxy metalllyl carbonate, t-hexyl peroxy metalllyl carbonate, 1, 1 and 3, 3-tetramethylbutylperoxy metalllyl carbonate, p-menthonaphtene peroxy metalllyl carbonate, cumyl peroxy metalllyl carbonate, t-butylperoxy ARIROKI ethyl carbonate, t-amyl peroxy ARIROKISHIECHIRU carbonate, t-hexyl peroxy ARIROKISHIECHIRU carbonate, t-butylperoxy METARIROKISHI ethyl carbonate, t-amyl peroxy METARIROKISHIECHIRU carbonate, t-hexyl peroxy METARIROKISHIECHIRU carbonate, t-butylperoxy ARIROKISHI isopropyl carbonate, t-amyl PERUOKISHIARIROKISHI isopropyl

carbonate, t-HIKISHIRUPERUOKISHIARIROKI seesaw propyl carbonate, t-butylperoxy METARIROKISHI isopropyl carbonate, t-amyl PERUOKISHIMETARIROKISHI isopropyl carbonate, t-hexyl PERUOKISHIMETARIROKISHI isopropyl carbonate, etc. are illustrated.

[0040] They are t-butylperoxy AKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate, t-butylperoxy allyl carbonate, and t-butylperoxy metallyl carbonate preferably especially.

[0041] Since the graft copolymer of this invention is excellent in a fluidity, it can be fabricated by any shaping approach of an injection-molding method, an extrusion method, a vacuum-forming method, and a blow molding method. The viewpoint of a fluidity and a mold-goods appearance to the extrusion method of the injection-molding method is desirable from the moldability of a shaping sheet, and a viewpoint of a sheet appearance especially. Moreover, a vacuum-forming method is more desirable from a viewpoint of draw-forming nature.

[0042] Moreover, since the graft copolymer of this invention has the good compatibility to other polymers, it is suitable also as an amelioration agent of many properties which make the start shock resistance, such as engineering plastics, adhesion, and a moldability.

[0043]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely.

(Manufacture of an example 1 and a graft copolymer (A)) 2500g of pure water was put into the autoclave made from stainless steel with a volume of 5l., and polyvinyl alcohol 2.5g was further dissolved in it as suspension. Into this, thermoplastic polyolefine system elastomer "Santoprene 101-80" (trade name, Made in formation [Monsanto, Mitsubishi]) 700g was put in as thermoplastic elastomer, and it stirred and distributed.

[0044] Independently, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate 6g was dissolved in styrene 300g as a vinyl monomer as benzoyl peroxide "NAIPAB" (trade name, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make) 1.5g as a radical polymerization initiator, and radical polymerization nature organic peroxide. This solution was thrown in and stirred in said autoclave. Subsequently, temperature up of the autoclave was carried out to 60-65 degrees C, and impregnation of the vinyl monomer containing a radical polymerization initiator and radical polymerization nature organic peroxide was carried out into the particle of a thermoplastic polyolefine system elastomer by stirring for 2 hours.

[0045] Next, temperature was maintained at raising and its temperature at 80-85 degrees C for 7 hours, the polymerization was completed, it rinsed and dried, and the graft-ized precursor (a) was obtained. It was 850, when ethyl acetate extracted the styrene polymer in this graft-ized precursor (a) and the number average degree of polymerization was measured by the gel permeation chromatograph (GPC). Moreover, when the amount of active oxygen of a styrene polymer was measured by the iodometry method, it was 0.13 % of the weight. Subsequently, the graft copolymer (A) was obtained by extruding this graft-ized precursor (a) and making it graft-ization-react at 200 degrees C with a lab PURASUTO mill-shaft extruder (made in Oriental Energy Machine factory).

[0046] When this graft copolymer (A) was observed with the scanning electron microscope "JEOL JSM T300" (JEOL Co., Ltd. make), real ball-like resin with a particle diameter of 0.3-0.5 micrometers was the polyphase structure distributed to homogeneity.

[0047] In addition, the graft efficiency of a styrene polymer was 56.1 % of the weight at this time.

(Manufacture of an example 2 and a graft copolymer (B)) In the example 1, 300g of styrene monomers as a vinyl monomer was changed into the 210g of styrene monomers, and 90g [of acrylonitrile monomers] mixed monomer. Moreover, benzoyl peroxide 1.5g was changed into G 3 and 5 and 5-trimethylhexanoylperoxide "par roil 355" (trade name, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make) 3g. Furthermore, t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate 6g was changed into 30g, and alpha-methyl-styrene dimer "NOFUMA MSD" (trade name, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make) 0.3g was used as a molecular-weight regulator. When [this] an example 1 was repeated except it and a graft-ized precursor (b) and a graft copolymer (B) were obtained, the number average degree of polymerization of the styrene acrylonitrile copolymer in a graft-ized

precursor (b) was 1200, and the amount of active oxygen was 0.64 % of the weight. Moreover, the graft efficiency of the styrene acrylonitrile copolymer in a graft copolymer (B) was 78.7%. Furthermore, the mean particle diameter of the resin currently distributed in this graft copolymer (B) was 0.3–0.5 micrometers.

(Manufacture of an example 3 and a graft copolymer (C)) They are 60g and thermoplastic polyolefine system elastomer "Santoprene about the graft-ized precursor (b) obtained in the example 2. The DOREI blend of 101–80" (trade name, Made in formation [Monsanto, Mitsubishi,]) 20g and the styrene acrylonitrile copolymer "Sun Rex SAN–C" (trade name, Made in formation [Monsanto, Mitsubishi,]) 20g was carried out. Then, it extruded at 200 degrees C with the lab PURASUTO mill-shaft extruder, and the graft copolymer (C) was obtained.

[0048] At this time, the graft efficiency of the styrene acrylonitrile copolymer in a graft copolymer (C) was 36.4%. The mean particle diameter of the resin currently distributed in this graft copolymer (C) was 0.4–0.6 micrometers.

(Manufacture of an example 4 and a graft copolymer (D)) an example 1 -- setting -- a thermoplastic polyolefine system elastomer -- a thermoplastic polystyrene system elastomer "TR1000" (a trade name, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make) -- moreover, except having changed t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate 6g into 0.3g, the example 1 was repeated and the graft copolymer (D) was obtained.

[0049] At this time, the number average degree of polymerization of the styrene polymer in a graft-ized precursor (d) was 850, and the amount of active oxygen was 0.06 % of the weight. Moreover, the graft efficiency of the styrene polymer in a graft copolymer (D) was 45.4%. Furthermore, the mean particle diameter of the resin currently distributed in a graft copolymer (D) was 0.2–0.4 micrometers.

(Manufacture of an example 5 and a graft copolymer (E)) In the example 4, except having changed 300g of styrene monomers as a vinyl monomer into the mixed monomer of 240g of styrene monomers, and 60g of glycidyl methacrylate monomers, the example 4 was repeated and the graft copolymer (E) was obtained.

[0050] At this time, the number average degree of polymerization of the styrene-glycidyl methacrylate copolymer in a graft-ized precursor (e) was 1600, and the amount of active oxygen was 0.11 % of the weight. Moreover, the graft efficiency of the styrene-glycidyl methacrylate copolymer in a graft copolymer (E) was 61.2%. Furthermore, the mean particle diameter of the resin currently distributed in a graft copolymer (E) was 0.2–0.4 micrometers.

(Manufacture of an example 6 and a graft copolymer (F)) In the example 4, the styrene monomer as a vinyl monomer was changed into the methyl-methacrylate monomer, except having used 1-dodecanethiol 1.5g as a molecular-weight regulator, the example 4 was repeated and the graft copolymer (F) was obtained.

[0051] At this time, the number average degree of polymerization of the methyl-methacrylate polymer in a graft-ized precursor (f) was 600, and the amount of active oxygen was 0.12 % of the weight. Moreover, the graft efficiency of the methyl-methacrylate polymer in a graft copolymer (F) was 55.9%. Furthermore, the mean particle diameter of the resin currently distributed in this graft copolymer (F) was 0.08–0.2 micrometers.

(Manufacture of an example 7 and a graft copolymer (G)) It sets in the example 1 and is thermoplastic polyurethane system elastomer "KURAMIRON about the plasticity polyolefine system elastomer as thermoplastic elastomer. Except having changed into U3190" (a trade name, Kuraray Co., Ltd. make), the example 1 was repeated and the graft copolymer (G) was obtained.

[0052] At this time, the number average degree of polymerization of the styrene polymer in a graft-ized precursor (g) was 900, and the amount of active oxygen was 0.12 % of the weight. Moreover, the graft efficiency of the styrene polymer in a graft copolymer (G) was 52.8%. Furthermore, the mean particle diameter of the resin currently distributed in this graft copolymer (G) was 0.4–0.6 micrometers.

(Manufacture of an example 8 and a graft copolymer (H)) In the example 1, except having not used t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate as radical polymerization nature organic peroxide, the example 1 was repeated and the graft copolymer (H) was obtained.

[0053] At this time, the number average degree of polymerization of the styrene polymer in a graft-ized precursor (h) was 850, and the amount of active oxygen was 0.001 % of the weight. Moreover, the graft efficiency of the styrene polymer in a graft copolymer (H) was 0.4%. Furthermore, the mean particle diameter of the resin currently distributed in this graft copolymer (H) was 0.9-2.0 micrometers.

(Manufacture of the example 1 of a comparison, and a blend object (I)) Thermoplastic polyolefine system elastomer "Santoprene After carrying out the dryblend of 101-80" (trade name, Made in formation [Monsanto, Mitsubishi,]) 700g, and the styrene acrylonitrile copolymer "Sun Rex SAN-C" (trade name, Made in formation [Monsanto, Mitsubishi,]) 20g, it extruded at 200 degrees C with the lab PURASUTO mill-shaft extruder, and the blend object (I) was acquired.

[0054] At this time, the graft efficiency of the styrene acrylonitrile copolymer in a blend object (I) was 0.1% or less. Moreover, the mean particle diameter of the resin currently distributed in this blend object (I) was 12-15 micrometers.

(Manufacture of the example 2 of a comparison, and a blend object (J)) Except having changed the thermoplastic polyolefine system elastomer into the thermoplastic polystyrene system elastomer "TR 1000" (a trade name, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make), the example 1 of a comparison was repeated and the blend object (J) was acquired.

[0055] At this time, the graft efficiency of the styrene acrylonitrile copolymer in a blend object (J) was 0.1% or less. Moreover, the mean particle diameter of the resin currently distributed in this blend object (J) was 10-12 micrometers.

(Manufacture of the example 3 of a comparison, and a blend object (K)) It is thermoplastic polyurethane system elastomer "KURAMIRON about a thermoplastic polyolefine system elastomer. Except having changed into U3190" (a trade name, Kuraray Co., Ltd. make), the example 1 of a comparison was repeated and the blend object (K) was acquired.

[0056] At this time, the graft efficiency of the styrene acrylonitrile copolymer in a blend object (K) was 0.1% or less. Moreover, the mean particle diameter of the resin currently distributed in this blend object (J) was 13-15 micrometers.

(Manufacture of the example 4 of a comparison, and a graft denaturation object (L)) Thermoplastic polyolefine system elastomer "Santoprene 101-80" (trade name, Made in formation [Monsanto, Mitsubishi,]) 700g, styrene 300g, and dicumyl peroxide "Park Mill D" (trade name, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make) 30g were blended at 70 degrees C. Then, it extruded at 200 degrees C with the lab PURASUTO mill-shaft extruder, and the graft denaturation object (L) was acquired.

[0057] At this time, the number average degree of polymerization of the styrene polymer in a graft denaturation object (L) was 4.6, and graft efficiency was 40%. Moreover, this graft denaturation object (L) was single phase structure.

(Manufacture of the example 5 of a comparison, and a graft denaturation object (M)) The example 4 of a comparison was repeated except having changed the thermoplastic polyolefine system elastomer into the thermoplastic polystyrene system elastomer "TR 1000" (a trade name, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make). Consequently, gelation in an extruder was intense and was not able to acquire a desired graft denaturation object.

(Manufacture of the example 6 of a comparison, and a graft denaturation object (N)) When blending in the example 1 of a comparison, except having added dicumyl peroxide "Park Mill D" (trade name, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make) 10g further, the example 1 of a comparison was repeated and the graft denaturation object (N) was acquired.

[0058] At this time, the graft efficiency of the styrene acrylonitrile copolymer in a blend object (N) was 0.1% or less. Moreover, the mean particle diameter of the resin currently distributed in this blend object (N) is 10-12 micrometers, and did not have the blend object (I) and great difference of the example 1 of a comparison.

(Examples 7-10 of a comparison) It replaced with the graft copolymer and the thermoplastic polyolefine system elastomer (TPO), the thermoplastic polystyrene system elastomer (SBC), the thermoplastic polyurethane system elastomer (TPU), and the acrylonitrile styrene copolymer (AS) were used independently, respectively. The presentation of each example of a comparison is shown in a table 2.

(Manufacture of the example 11 of a comparison, and a graft copolymer (S)) In the example 1, although the example 1 was repeated except having changed t-butylperoxy METAKURIROIROKISHI ethyl carbonate 6g into 45g, gelation in an extruder was intense and the desired graft copolymer was not obtained. However, the amount of active oxygen of the styrene polymer in a graft-ized precursor was an amount exceeding 0.73 % of the weight.

[0059] In addition, the code in a table 2 expresses the semantics of a degree.

O: TPO "Santoprene 101-80" (a trade name, Made in formation [Monsanto, Mitsubishi,])

P: SBC "TR 1000" (a trade name, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make)

Q: TPU "KURAMI kuron U3190" (a trade name, Kuraray Co., Ltd. make)

R: AS "Sun Rex SAN-C" (a trade name, Made in formation [Monsanto, Mitsubishi,])

Moreover, the object sex-test result of the resin manufactured in examples 1-8 and the examples 1-10 of a comparison and the used resin is shown in a table 1 and a table 2.

[0060] In addition, the examining method is as follows.

(1) Tension test : JIS K6301(2) BIKATTO softening temperature : JIS K7206 (3) fluidity (spiral flow)

It equipped with the metal mold which has semicircle-like phi4.8mm spiral slot in an injection molding machine (the product made from Tabata Machine industry, TS-35-FV25 mold) in the molding temperature of 180 degrees C. And on conditions with the injection speed of 95%, an injection pressure [of 1000kg/cm²], and a die temperature of 40 degrees C, injection molding was performed, the fabricated spiral die length was measured, and it considered as the fluid index.

[0061] (4) Existence, such as the flow mark of the front face of the appearance mold goods of an injection-molded product, surface deterioration, a silver streak, and a blooming, was judged visually.

[0062] criterion O: -- the flow mark, surface deterioration, etc. are completely nothing -- those of an O:some with the flow mark -- [0063] with intense x:flow mark, surface deterioration, etc.

[A table 1]

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8
グラフト共重合体	A	B	C	D	E	F	G	H
引張最大強さ (kg/cm ²)	237	241	240	213	209	206	301	198
引張破断点伸び (%)	480	460	430	810	800	830	630	360
ビカット軟化点 (°C)	97	99	99	72	71	71	100	95
スパイラルフロー (mm)	540	535	540	490	480	490	470	430
射出成形品の外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

[0064]

[A table 2]

比較例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ブレンド体	I	J	K	—	—	—	—	—	—	—
グラフト変性体	—	—	—	L	M	N	—	—	—	—
TPO	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—
SBC	—	—	—	—	—	—	—	P	—	—
TPU	—	—	—	—	—	—	—	—	Q	—
AS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	R
引張最大強さ (kg/cm ²)	83	80	138	106	—	85	112	95	185	680
引張破断点 伸び (%)	45	80	60	480	—	49	500	850	650	2.0
ビカット軟 化点 (°C)	72	54	87	81	—	73	85	60	100	100
スパイラル フロー (mm)	380	390	390	260	—	360	450	500	500	200
射出成形品 の外観	×	×	×	○	—	×	○	○	○	○

[0065] As shown in a table 1, each **** fracture point elongation is 360% or more, the **** maximum strength is 198kg/cm² or more, and the graft copolymer of each examples 1-8 acquired by this invention is excellent in a mechanical strength while it is excellent in flexibility. Moreover, since BIKATTO softening temperature is high, it is good, and since the spiral die length of spiral flow is also long, it is excellent [thermal resistance] in fabricating-operation nature. In addition, it excels also in the appearance of mold goods.

[0066] Furthermore, in the examples 1-7, the predetermined graft-ized precursor was prepared, and since melting kneading was carried out and it was made to graft-ize, at best moreover, graft efficiency was able to manufacture the graft copolymer by easy actuation.

[0067] As shown in a table 2 on the other hand, with the blend object of the examples 1-3 of a comparison, **** fracture point elongation and the **** maximum strength are low, flexibility and a mechanical strength are missing upwards, and the appearance of mold goods is also poor. With the graft denaturation object of the examples 4-6 of a comparison, a moldability may be bad and may become poor [an appearance]. In the examples 6-10 of a comparison, flexibility, thermal-resistance, mechanical physical-properties, and fabricating-operation nature and one property of the appearances serve as a defect.

[0068]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to the graft copolymer of the 1st invention, the effectiveness of excelling in the appearance of thermal-resistance, mechanical physical-properties, and fabricating-operation nature and mold goods is done so, maintaining the flexibility of thermoplastic elastomer. Moreover, according to the manufacture approach of the graft copolymer the 2nd invention, the outstanding effectiveness that graft efficiency can obtain highly and easily the graft copolymer which consists of a thermoplastic-elastomer segment and a vinyl system polymer segment is done so. So, this graft copolymer is very useful as a molding material, a modifier, a compatibilizer, etc. in the field of autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts, other industrial components, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law

[Category partition] The 3rd partition of the 3rd category

[Publication date] February 13, Heisei 13 (2001. 2.13)

[Publication No.] JP,6-256440,A

[Date of Publication] September 13, Heisei 6 (1994. 9.13)

[Annual volume number] Open patent official report 6-2565

[Application number] Japanese Patent Application No. 5-46892

[The 7th edition of International Patent Classification]

C08F 291/02 MPZ

255/06 MQF

283/00 MQW

287/00 MQX

[FI]

C08F 291/02 MPZ

255/06 MQF

283/00 MQW

287/00 MQX

[Procedure amendment]

[Filing Date] March 7, Heisei 12 (2000. 3.7)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] The graft copolymer characterized by having the polyphase structure in which the dispersed phase of a 0.01-5-micrometer detailed particle was formed into the continuous phase in which it becomes from a thermoplastic-elastomer segment and the vinyl system polymer segment whose number average degree of polymerizations are 5-10000, and one segment is formed of the segment of another side.

[Claim 2] Thermoplastic elastomer It is a vinyl system monomer and a copolymer with radical polymerization nature organic peroxide, and is 0.003 - 0.73% of the weight of active oxygen. It is the graft copolymer equipped with the above, and is characterized by having the polyphase structure in which the dispersed phase of a 0.01-5-micrometer detailed particle was formed into the continuous phase in which one segment was formed of the segment of another side.

[Claim 3] a kind of vinyl [at least] system [as which said thermoplastic elastomer is chosen from a polyolefine system elastomer, a polystyrene system elastomer, and a polyurethane

system elastomer] monomer as which it is a kind of elastomer at least, and a vinyl system polymer is chosen from a vinyl aromatic series monomer, an acrylic ester (meta) monomer, a cyanogen vinyl monomer, and a vinyl ester monomer -- and -- and the graft copolymer according to claim 2 whose number average degree of polymerization which has 0.003 – 0.73% of the weight of active oxygen it is a copolymer with radical polymerization nature organic peroxide, and is the polymer of 5–10000.

[Claim 4] the monomer which has a kind of vinyl [at least] system monomer as which said copolymer is chosen from a vinyl aromatic series monomer, an acrylic ester (meta) monomer, a cyanogen vinyl monomer, and a vinyl ester monomer, an epoxy group, a hydroxyl group, an acid radical, an acid, an acid-anhydride radical, or an amino group -- and -- and the graft copolymer according to claim 3 whose number average degree of polymerization which has 0.003 – 0.73% of the weight of active oxygen it is a copolymer with radical polymerization nature organic peroxide, and is the polymer of 5–10000.

[Claim 5] The manufacture approach of the graft copolymer characterized by carrying out melting kneading of thermoplastic elastomer and the graft-ized precursor with which the number average degree of polymerization which are a vinyl system monomer and the copolymer of radical polymerization nature organic peroxide, and has 0.003 – 0.73% of the weight of the amount of active oxygen consists of a vinyl system polymer which are 5–10000.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] 0006

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, the graft copolymer of the 1st invention consists of a thermoplastic-elastomer segment and a vinyl system polymer segment whose number average degree of polymerizations are 5–10000, and it has the polyphase structure in which the dispersed phase of a 0.01–5-micrometer detailed particle was formed into the continuous phase in which one segment is formed of the segment of another side.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] 0007

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0007] The graft copolymer of the 2nd invention Moreover, thermoplastic elastomer, They are a vinyl system monomer and a copolymer with radical polymerization nature organic peroxide. The graft-ized precursor with which the number average degree of polymerization which has 0.003 – 0.73% of the weight of active oxygen consists of a vinyl system polymer which are 5–10000 It is the graft copolymer which consists of the thermoplastic-elastomer segment and vinyl system polymer segment which are obtained by carrying out melting kneading. One segment is characterized by having the polyphase structure in which the dispersed phase of a 0.01–5-micrometer detailed particle was formed into the continuous phase formed of the segment of another side. The graft copolymer of the 3rd invention is set to the 2nd invention. Furthermore, said thermoplastic elastomer It is a kind of elastomer chosen from a polyolefine system elastomer, a polystyrene system elastomer, and a polyurethane system elastomer at least. A vinyl system polymer A vinyl aromatic series monomer, an acrylic ester (meta) monomer, at least a kind of vinyl system monomer chosen from a cyanogen vinyl monomer and a vinyl ester monomer -- and -- and it is a copolymer with radical polymerization nature organic peroxide, and the number average degree of polymerization which has 0.003 – 0.73% of the weight of active oxygen is the polymer of 5–10000, the monomer in which the graft copolymer of the 4th invention has a kind of vinyl [at least] system monomer as which said copolymer is chosen from a vinyl aromatic series monomer, an acrylic ester (meta) monomer, a cyanogen vinyl monomer, and a vinyl ester monomer, an epoxy group, a hydroxyl group, an acid radical, an acid,

an acid-anhydride radical, or an amino group in the 3rd invention -- and -- and it is a copolymer with radical polymerization nature organic peroxide, and the number average degree of polymerization which has 0.003 – 0.73% of the weight of active oxygen is the polymer of 5–10000. Moreover, the manufacture approach of the graft copolymer the 5th invention is characterized by carrying out melting kneading of thermoplastic elastomer and the graft-ized precursor which consists of a vinyl system polymer whose number average degree of polymerizations which have 0.003 – 0.73% of the weight of the amount of active oxygen it is a vinyl system monomer and the copolymer of radical polymerization nature organic peroxide, and are 5–10000.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] 0023

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0023] The particle diameter of the segment currently distributed is 0.01–5 micrometers, and its 0.05–1 micrometer is desirable. When the particle diameter of a distributed segment is less than 0.01 micrometers, or when exceeding 5 micrometers, there is a possibility that many physical properties of a graft copolymer become inadequate, for example, an appearance may get worse or mechanical physical properties may fall.

[Procedure amendment 5]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] 0068

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0068]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to the graft copolymer of the 1st invention, the effectiveness of excelling in the appearance of thermal-resistance, mechanical physical-properties, and fabricating-operation nature and mold goods is done so, maintaining the flexibility of thermoplastic elastomer. According to the graft copolymer of the 2nd invention, in addition to the 1st effect of the invention, graft efficiency and productivity can be raised. According to the graft copolymer of the 3rd and the 4th invention, while a mechanical strength and thermal resistance are improvable in addition to the 2nd effect of the invention, the dispersibility at the time of blending a graft copolymer to other polymers can be raised. According to the manufacture approach of the graft copolymer the 5th invention, the outstanding effectiveness that graft efficiency can obtain highly and easily the graft copolymer which consists of a thermoplastic-elastomer segment and a vinyl system polymer segment is done so. So, this graft copolymer is very useful as a molding material, a modifier, a compatibilizer, etc. in the field of autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts, other industrial components, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 5 6 4 4 0

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 9 月 13 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F	291/02	M P Z	7308 - 4 J	
	255/06	M Q F	7308 - 4 J	
	283/00	M Q W	7308 - 4 J	
	287/00	M Q X	7308 - 4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平5-46892	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 3 月 8 日	(72) 発明者	杉浦 基之 愛知県知多郡武豊町字六貫山2-34
		(72) 発明者	山田 富穂 愛知県知多郡武豊町字六貫山2-34
		(72) 発明者	伊藤 哲哉 愛知県知多郡武豊町字西門8番地
		(74) 代理人	弁理士 恩田 博宣

(54) 【発明の名称】 グラフト共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 熱可塑性エラストマーの柔軟性を維持しながら、耐熱性、機械的物性、成形加工性及び成形品の外観を改良する。また、熱可塑性エラストマーセグメントとビニル系重合体セグメントとからなるグラフト共重合体を効率良く、かつ容易に製造する。

【構成】 グラフト共重合体は、熱可塑性エラストマーセグメントと、ビニル系重合体セグメントとからなる。そして、一方のセグメントが他方のセグメントにより形成される連続相中に 0.01 ~ 5 μ m という微細な球状粒子の分散相を形成した多相構造を有する。また、グラフト共重合体の製造に際しては、まず熱可塑性エラストマーと、ビニル系単量体及びラジカル重合性有機過酸化物の共重合体であって 0.003 ~ 0.73 重量%の活性酸素量を有するビニル系重合体とからグラフト化前駆体を製造する。次に、これを熔融混練する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性エラストマーセグメントと、ビニル系重合体セグメントとからなり、一方のセグメントが他方のセグメントにより形成される連続相中に微細な粒子の分散相を形成した多相構造を有することを特徴とするグラフト共重合体。

【請求項 2】 熱可塑性エラストマーと、ビニル系単量体及びラジカル重合性有機過酸化物の共重合体であって 0.003～0.73 重量%の活性酸素量を有するビニル系重合体よりなるグラフト化前駆体とを、熔融混練することを特徴とするグラフト共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、熱可塑性エラストマーを含み、耐熱性、機械的物性、成形加工性などに優れたグラフト共重合体及びその製造方法に関するものである。このグラフト共重合体は自動車部品、電気及び電子部品、工業部品などの広い分野において、成形材料、接着剤、被覆剤、改質剤、高分子相溶化剤等として有用なものである。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性エラストマーは優れた反発弾性、耐熱性、成形加工性などが認められ、多くの分野で使用されている。ところが、最近では熱可塑性エラストマーのより一層の高性能化が要求されており、種々のポリマーをブレンドする試みがなされている。

【0003】 例えば、特開平 3-35055 号公報には、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの耐熱性を向上させるために、アクリロニトリルスチレン共重合体をブレンドした組成物が開示されている。さらに、特開平 4-76063 号公報には、熱可塑性エラストマーにジエン系ゴムとポリスチレン等の樹脂を過酸化物の存在下にブレンドして、柔軟性、強度及び成形加工性を改良したエラストマー組成物が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようする課題】 ところが、熱可塑性エラストマーとアクリロニトリルスチレン共重合体をはじめとするビニル系重合体とは相溶性がほとんど無いため、単にブレンドだけでは相分離する。そのため、熱可塑性エラストマーに基づく柔軟性や、さらには耐熱性、機械的物性、成形加工性及び外観等の物性が大きく低下してしまうという欠点があり、その改善が望まれている。

【0005】 この発明はこのような従来技術の問題に着目してなされたものであって、その目的は熱可塑性エラストマーの柔軟性を維持しながら、耐熱性、機械的物性、成形加工性及び成形品の外観に優れたグラフト共重合体を提供することにある。また、他の目的は、熱可塑性エラストマーセグメントとビニル系重合体セグメントとからなるグラフト共重合体をグラフト効率が高く、し

かも容易に得ることができるグラフト共重合体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、第 1 の発明のグラフト共重合体は、熱可塑性エラストマーセグメントと、ビニル系重合体セグメントとからなり、一方のセグメントが他方のセグメントにより形成される連続相中に微細な粒子の分散相を形成した多相構造を有するものである。

10 【0007】 また、第 2 の発明のグラフト共重合体の製造方法は、熱可塑性エラストマーと、ビニル系単量体及びラジカル重合性有機過酸化物の共重合体であって 0.003～0.73 重量%の活性酸素量を有するビニル系重合体よりなるグラフト化前駆体とを、熔融混練することを特徴とするものである。

【0008】 この発明で使用する熱可塑性エラストマーとは、具体的には熱可塑性のポリオレフィン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリ塩化ビニル系エラストマーなどを挙げることができる。これらの熱可塑性エラストマーのなかでもポリオレフィン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマーが機械的強度及び耐熱性改良効果が高く好ましい。さらに、ポリオレフィン系エラストマーが成形性改良効果が最も好ましい。

【0009】 上記ポリオレフィン系エラストマーとしては、オレフィン系共重合体ゴムと液晶性オレフィン系重合体とからなり、またこれらが結合架橋しているものが好ましい。ポリオレフィン系エラストマーを構成するオレフィン系共重合体ゴムは、少なくとも 1 種のポリエン（通常はジエン）と 2 種以上の非極性 α -オレフィン単量体との共重合体であって、本質的に非晶性のゴム状共重合体である。例えば、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム（EPDM）が好適である。

【0010】 また、前記結晶性オレフィン系重合体は、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1 等の非極性 α -オレフィン単量体を常法により重合して得られる結晶性の重合体である。これらのうち、代表的に

40 は、ポリエチレン及びその共重合体、ポリプロピレン及びその共重合体、ポリブテン等が挙げられるが、ポリプロピレン及びその共重合体が好適である。

【0011】 オレフィン系共重合体ゴムと結晶性オレフィン系重合体の割合は、通常、両成分に対し、オレフィン系共重合体ゴムが 40～80 重量%、結晶性オレフィン系重合体が 60～20 重量%が好ましい。両成分は熔点以上で混練処理され、熱可塑性ポリオレフィン系エラストマーとなる。

【0012】 エラストマーとして有用な性質を付与するために、オレフィン系共重合体ゴムを加硫するのが好ま

50

しく、この場合、前記湿練処理は、過酸化物、フィノール樹脂、硫黄などの加硫剤の存在下に実施される。

【0013】なお、熱可塑性ポリオレフィン系エラストマーは、そのゴム特性等を損なわない限り他の成分を含んでいても構わない。具体的には、例えばオイル、充填剤、カーボンブラック、安定剤等である。

【0014】前記ポリスチレン系エラストマーは、少なくとも1つのビニル芳香族単量体の重合体と、少なくとも1つの共役ジエンの重合体とを含むブロック共重合体である。これは直鎖型であっても、ラジアル型であってもよい。また、共役ジエンを含む重合体が少量のビニル芳香族単量体とのランダム共重合体であってもよいし、ビニル芳香族単量体量が暫増する、いわゆるテーパー型ブロック共重合体であっても構わない。

【0015】ブロック共重合体の構造については特に制限はなく、 $(A-B)_n$ 型、 $(A-B)_n-A$ 型又は $(A, B)_n-C$ 型のいずれでも使用できる。式中、Aはビニル芳香族単量体の重合体、Bは共役ジエンの重合体、Cはカップリング剤残基、nは1以上の整数を示す。なお、上記ブロック共重合体において、共役ジエン部分が水素添加されたブロック共重合体を使用することも可能である。

【0016】上記ビニル芳香族単量体としてはスチレン、 α -スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレンあるいはビニルナフタレンなどが用いられる。これらのうち、特にスチレンが好ましい。また、共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、ビベリレンなどが用いられ、これらのなかでは1, 3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましいものである。

【0017】ブロック共重合体の重量平均分子量は10,000~800,000が好ましく、さらに好ましくは50,000~500,000である。また、ブロック共重合体中のビニル芳香族単量体の含量は5~60重量%が好ましく、20~50重量%がさらに好ましい。

【0018】前記ポリウレタン系エラストマーとは、長鎖ポリオール、短鎖ポリオール、短鎖グリコール、ジイソシアネートなどを原料として重付加反応により、分子内にウレタン結合を介して得られる重合体をいう。

【0019】この熱可塑性ポリウレタンエラストマーの原料である長鎖ポリオールには、ポリ(1, 4-ブチレンアジペート)、ポリ(1, 6-ヘキサンアジペート)、ポリカプロラクトン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールなどがある。また短鎖グリコールには、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなどがある。さらに、ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシ

アネート、イソホレンジイソシアネートなどがある。そして、長鎖ポリオールとジイソシアネートでソフトセグメントを形成し、短鎖グリコールとジイソシアネートでハードセグメントを形成する。

【0020】熱可塑性ポリウレタンエラストマーの重量平均分子量は、好ましくは5,000~500,000、さらに好ましくは10,000~300,000である。次に、この発明で使用するビニル系単量体としては、具体的には、スチレン、核置換スチレン例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン、 α -置換スチレン例えば α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等のビニル芳香族単量体、アクリル酸もしくはメタクリル酸、アクリル酸もしくはメタクリル酸の炭素数1~7のアルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体、アクリロニトリルもしくはメタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド単量体、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類、マレイン酸のモノ、ジエステル等のビニル単量体である。これらの中でも特に、ビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体、シアン化ビニル単量体及びビニルエステル単量体が好ましく使用される。

【0021】特に、ビニル芳香族単量体又は(メタ)アクリル酸エステル単量体を50重量%以上重合して得られるビニル系重合体は、グラフト共重合体を他のポリマーにブレンドする際の分散性が良好なため好ましい。また、エポキシ基、水酸基、酸(無水物基)、アミノ基などの官能基を有する単量体を上記単量体とともに共重合して得られるビニル系重合体は一段とグラフト共重合体の他のポリマーへの分散性が向上し、種々の機能の改良効果が良好となるため好ましい。さらに、耐熱性の観点からビニル芳香族単量体50~100重量%及びシアン化ビニル単量体0~50重量%からなるビニル共重合体が好ましい。

【0022】この発明でいうグラフト共重合体は、熱可塑性エラストマーセグメント又はビニル系重合体セグメントにより形成される連続相中に、それとは異なる成分であるビニル系重合体セグメント又は熱可塑性エラストマーセグメントが微細な粒子の分散相を形成した多相構造を有するものである。この微細な粒子は、通常ほぼ球状に均一に分散している。分散しているセグメントは熱可塑性エラストマーとビニル系重合体のいずれであっても構わないが、成形性の観点からビニル系重合体であるほうが好ましい。

【0023】分散しているセグメントの粒子径は、0.01~5 μ mが好ましく、0.05~1 μ mがさらに好ましい。分散セグメントの粒子径が0.01 μ m未満の場合あるいは5 μ mを超える場合、グラフト共重合体の諸物性が不十分となり、例えば外観が悪化したり、機械的物性が低下したりするおそれがある。

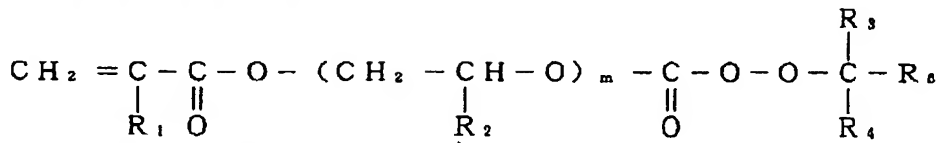
【0024】この発明のグラフト共重合体を構成するビニル系重合体の数平均重合度は5~10000、好ましくは10~5000、最も好ましくは100~2000である。数平均重合度が5未満であると、この発明のグラフト共重合体の成形性を向上させることは可能であるが、耐熱性が低下したり、外観が悪化するため好ましくない。また、数平均重合度が10000を超えると、熔融粘度が高くなって、成形性が低下したり、表面光沢が低下するために好ましくない。

【0025】この発明のグラフト共重合体は、熱可塑性エラストマーセグメントが好ましくは5~95重量%、さらに好ましくは20~90重量%、最も好ましくは50~90重量%からなるものである。従って、ビニル系重合体セグメントが好ましくは95~5重量%、さらに好ましくは80~10重量%、最も好ましくは50~10重量%である。

【0026】熱可塑性エラストマーセグメントが5重量%未満であると、柔軟性が不十分となり好ましくない。また、熱可塑性エラストマーセグメントが95重量%を超えると、耐熱性や成形性改良効果が不十分であるため好ましくない。

【0027】この発明のグラフト共重合体を製造する際のグラフト化法は以下に示す方法が好適である。なぜなら、グラフト効率が高く、熱による二次的凝集が起らないため諸物性に優れ、また製造方法も簡便であるからである。

【0028】以下、この発明のグラフト共重合体の製造方法を具体的に詳述する。すなわち、まず熱可塑性エラストマーの粒子100重量部を水に懸濁せしめる。別に、少なくとも1種のビニル単量体5~400重量部に次の溶液を加える。その溶液は、下記一般式(1)又は



【0034】式中、R₁は水素原子又は炭素数1~2のアルキル基、R₂は水素原子又はメチル基、R₃及びR₄はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R₅は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3~12のシクロアルキル基を示す。

* (2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物の1種又は2種以上の混合物を該ビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40~90℃であるラジカル重合開始剤を、ビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01~10重量部とを溶解したものである。

【0029】そして、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤を熱可塑性エラストマーの粒子に含浸せしめる。この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物とを熱可塑性エラストマーの粒子中で共重合せしめて、グラフト化前駆体を得る。

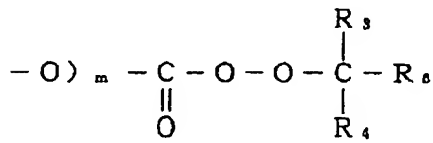
【0030】この発明のグラフト化前駆体は、その中にブレンドされているビニル系重合体が、活性酸素として0.003~0.73重量%を含有していることが好ましい。この活性酸素量が0.003重量%未満であると、グラフト化前駆体のグラフト化能が極度に低下して好ましくない。また、0.73重量%を超えた場合、グラフト化の際ゲルの生成が多くなって好ましくない。なお、この場合の活性酸素量は、この発明のグラフト化前駆体から溶剤抽出によりビニル系重合体を抽出し、このビニル系重合体の活性酸素量をヨードメトリー法により求めることによって算出することができる。

【0031】次いで、グラフト化前駆体を100~300℃の熔融下、混練することにより、この発明のグラフト共重合体を得ることができる。このとき、グラフト化前駆体に、別に熱可塑性エラストマー又はビニル系重合体を混合し、熔融下に混練してもグラフト共重合体を得ることができる。グラフト効率及び生産性の点から、最も好ましいのはグラフト化前駆体を熔融下に混練して得られたグラフト共重合体である。

【0032】前記一般式(1)で表されるラジカル重合性有機過酸化物は、次の化合物である。

【0033】

* 【化1】



mは1又は2である。

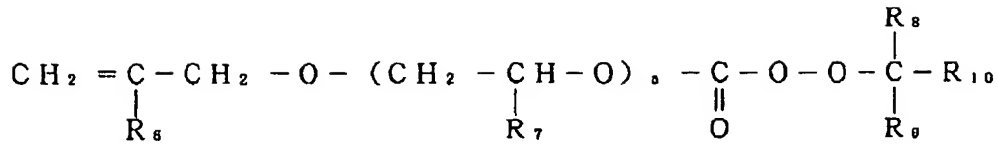
【0035】また、前記一般式(2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物は、次の化合物である。

【0036】

【化2】

7

8



【0037】式中、 R_6 は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基、 R_7 は水素原子又はメチル基、 R_8 及び R_{10} はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、 R_9 は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル又は炭素数3~12のシクロアルキル基を示す。 n は0、1又は2である。

【0038】一般式(1)で表されるラジカル重合性有機過酸化物として、具体的には、 ϵ -ブチルペルオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、クミルペルオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、 p -イソプロピルクミルペルオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、クミルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、 p -イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、クミルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 p -メントンペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、クミルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 p -イソプロピルクミルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシアクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシアクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシアクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペル

ルオキシアクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、クミルペルオキシアクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、 p -イソプロピルクミルペルオキシアクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシメタクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシメタクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシメタクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、クミルペルオキシメタクリロイルオキシイソプロピルカーボネート、 p -イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイルオキシイソプロピルカーボネート等が例示される。

20 【0039】さらに、一般式(2)で表される化合物としては、 ϵ -ブチルペルオキシアリルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシアリルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシアリルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシアリルカーボネート、 p -メントンペルオキシアリルカーボネート、クミルペルオキシアリルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシメタリルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシメタリルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシメタリルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタリルカーボネート、 p -メントンペルオキシメタリルカーボネート、クミルペルオキシメタリルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシアリロキシエチルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシアリロキシエチルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシアリロキシエチルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート、 ϵ -アミルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート、 ϵ -ヘキシルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート等が例示される。

【0040】中でも好ましくは、 ϵ -ブチルペルオキシアクリロイルオキシエチルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシメタクリロイルオキシエチルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシアリルカーボネート、 ϵ -ブチルペルオキシメタリルカーボネートである。

【0041】この発明のグラフト共重合体は流動性に優れるため、射出成形法、押出成形法、真空成形法、ブロー成形法の何れの成形方法にても成形することができる。なかでも射出成形法は流動性、成形品外観の観点から、押出成形法は成形シートの成形性、シート外観の観点から好ましい。また、真空成形法は絞り成形性の観点からより好ましい。

【0042】また、この発明のグラフト共重合体は他のポリマーへの相溶性が良好なため、エンジニアリングプラスチック等の耐衝撃性、密着性、成形性を初めとする諸特性の改良剤としても好適である。

【0043】

【実施例】以下、実施例及び比較例をあげて、この発明をさらに具体的に説明する。

（実施例1、グラフト共重合体（A）の製造）容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中に熱可塑性エラストマーとして、熱可塑性ポリオレフィン系エラストマー「サントブレン101-80」（商品名、三菱モンサント化成（株）製）700gを入れ、攪拌、分散した。

【0044】別に、ラジカル重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド「ナイパーB」（商品名、日本油脂（株）製）1.5g、ラジカル重合性有機過酸化物として α -ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート6gをビニル単量体としてのステレン300gに溶解させた。この溶液を前記オートクレーブ内に投入・攪拌した。次いで、オートクレーブを60～65℃に昇温し、2時間攪拌することによりラジカル重合開始剤及びラジカル重合性有機過酸化物を含むビニル単量体を熱可塑性ポリオレフィン系エラストマーの粒子中に含浸させた。

【0045】次に、温度を80～85℃に上げ、その温度で7時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体（a）を得た。このグラフト化前駆体（a）中のステレン重合体を酢酸エチルで抽出し、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）により数平均重合度を測定したところ、850であった。また、ヨードメトリー法でステレン重合体の活性酸素量を測定したところ、0.13重量%であった。次いで、このグラフト化前駆体（a）をラボプラストミル軸押出機（（株）東洋精機製作所製）で200℃にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体（A）を得た。

【0046】このグラフト共重合体（A）を走査型電子顕微鏡「JEO L JSM T300」（日本電子（株）製）により観察したところ、粒子径0.3～0.5 μ mの真球状樹脂が均一に分散した多相構造体であった。

【0047】なお、このときステレン重合体のグラフト

効率は56.1重量%であった。

（実施例2、グラフト共重合体（B）の製造）実施例1において、ビニル単量体としてのステレン単量体300gをステレン単量体210g、アクリロニトリル単量体90gとの混合単量体に変更した。また、ベンゾイルペルオキシド1.5gをジー3.5、5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド「パーロイル355」（商品名、日本油脂（株）製）3gに変更した。さらに、 α -ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート6gを30gに変更し、分子量調整剤として α -メチルスチレンダイマー「ノフマーMSD」（商品名、日本油脂（株）製）0.3gを使用した。それ以外は、実施例1を繰り返してグラフト化前駆体（b）及びグラフト共重合体（B）を得たこのとき、グラフト化前駆体（b）中のステレン-アクリロニトリル共重合体の数平均重合度は1200、活性酸素量は0.64重量%であった。また、グラフト共重合体（B）中のステレン-アクリロニトリル共重合体のグラフト効率は78.7%であった。さらに、このグラフト共重合体（B）中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3～0.5 μ mであった。

（実施例3、グラフト共重合体（C）の製造）実施例2で得たグラフト化前駆体（b）を60gと、熱可塑性ポリオレフィン系エラストマー「サントブレン101-80」（商品名、三菱モンサント化成（株）製）20gと、ステレン-アクリロニトリル共重合体「サンレックスSAN-C」（商品名、三菱モンサント化成（株）製）20gとをドライブレンドした。その後、ラボプラストミル軸押出機で200℃にて押し出し、グラフト共重合体（C）を得た。

【0048】このとき、グラフト共重合体（C）中のステレン-アクリロニトリル共重合体のグラフト効率は36.4%であった。このグラフト共重合体（C）中に分散している樹脂の平均粒子径は0.4～0.6 μ mであった。

（実施例4、グラフト共重合体（D）の製造）実施例1において、熱可塑性ポリオレフィン系エラストマーを熱可塑性ポリスチレン系エラストマー「TR1000」（商品名、日本合成ゴム（株）製）に、また α -ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート6gを0.3gに変更した以外は、実施例1を繰り返してグラフト共重合体（D）を得た。

【0049】このとき、グラフト化前駆体（d）中のステレン重合体の数平均重合度は850、活性酸素量は0.06重量%であった。また、グラフト共重合体（D）中のステレン重合体のグラフト効率は45.4%であった。さらに、グラフト共重合体（D）中に分散している樹脂の平均粒子径は0.2～0.4 μ mであった。

（実施例5、グラフト共重合体（E）の製造）実施例4において、ビニル単量体としてのステレン単量体300

g をスチレン単量体 240 g、メタクリル酸グリシジル単量体 60 g の混合単量体に変更した以外は実施例 4 を繰り返してグラフト共重合体 (E) を得た。

【0050】このとき、グラフト化前駆体 (e) 中のスチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体の数平均重合度は 1600、活性酸素量は 0.11 重量% であった。また、グラフト共重合体 (E) 中のスチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体のグラフト効率は 61.2% であった。さらに、グラフト共重合体 (E) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 0.2~0.4 μm であった。

(実施例 6、グラフト共重合体 (F) の製造) 実施例 4 において、ビニル単量体としてのスチレン単量体をメタクリル酸メチル単量体に変更し、分子量調整剤として 1-ドデカンチオール 1.5 g を使用した以外は、実施例 4 を繰り返してグラフト共重合体 (F) を得た。

【0051】このときグラフト化前駆体 (f) 中のメタクリル酸メチル重合体の数平均重合度は 600、活性酸素量は 0.12 重量% であった。また、グラフト共重合体 (F) 中のメタクリル酸メチル重合体のグラフト効率は 55.9% であった。さらに、このグラフト共重合体 (F) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 0.08~0.2 μm であった。

(実施例 7、グラフト共重合体 (G) の製造) 実施例 1 において、熱可塑性エラストマーとしての可塑性ポリオレフィン系エラストマーを熱可塑性ポリウレタン系エラストマー「クラミロン U3190」(商品名、クラレ(株)製)に変更した以外は、実施例 1 を繰り返してグラフト共重合体 (G) を得た。

【0052】このとき、グラフト化前駆体 (g) 中のスチレン重合体の数平均重合度は 900、活性酸素量は 0.12 重量% であった。また、グラフト共重合体 (G) 中のスチレン重合体のグラフト効率は 52.8% であった。さらに、このグラフト共重合体 (G) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 0.4~0.6 μm であった。

(実施例 8、グラフト共重合体 (H) の製造) 実施例 1 において、ラジカル重合性有機過酸化物としての t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートを使用しなかった以外は、実施例 1 を繰り返してグラフト共重合体 (H) を得た。

【0053】このとき、グラフト化前駆体 (h) 中のスチレン重合体の数平均重合度は 850、活性酸素量は 0.001 重量% であった。また、グラフト共重合体 (H) 中のスチレン重合体のグラフト効率は 0.4% であった。さらに、このグラフト共重合体 (H) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 0.9~2.0 μm であった。

(比較例 1、ブレンド体 (I) の製造) 熱可塑性ポリオレフィン系エラストマー「サントブレン 101-80」(商品名、三菱モンサント化成(株)製) 700 g

とスチレン-アクリロニトリル共重合体「サンレックス SAN-C」(商品名、三菱モンサント化成(株)製) 20 g とをドライブレンドした後、ラボプラストミル-軸押出機で 200℃ にて押し出し、ブレンド体 (I) を得た。

【0054】このとき、ブレンド体 (I) 中のスチレン-アクリロニトリル共重合体のグラフト効率は 0.1% 以下であった。また、このブレンド体 (I) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 12~15 μm であった。

10 (比較例 2、ブレンド体 (J) の製造) 熱可塑性ポリオレフィン系エラストマーを熱可塑性ポリスチレン系エラストマー「TR 1000」(商品名、日本合成ゴム(株)製)に変更した以外は、比較例 1 を繰り返してブレンド体 (J) を得た。

【0055】このとき、ブレンド体 (J) 中のスチレン-アクリロニトリル共重合体のグラフト効率は 0.1% 以下であった。また、このブレンド体 (J) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 10~12 μm であった。

20 (比較例 3、ブレンド体 (K) の製造) 熱可塑性ポリオレフィン系エラストマーを熱可塑性ポリウレタン系エラストマー「クラミロン U3190」(商品名、クラレ(株)製)に変更した以外は、比較例 1 を繰り返してブレンド体 (K) を得た。

【0056】このとき、ブレンド体 (K) 中のスチレン-アクリロニトリル共重合体のグラフト効率は 0.1% 以下であった。また、このブレンド体 (J) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 13~15 μm であった。

(比較例 4、グラフト変性体 (L) の製造) 熱可塑性ポリオレフィン系エラストマー「サントブレン 101-80」(商品名、三菱モンサント化成(株)製) 700 g とスチレン 300 g 及びジクミルベルオキシド「パークミル D」(商品名、日本油脂(株)製) 30 g とを 70℃ にてブレンドした。その後、ラボプラストミル-軸押出機で 200℃ にて押し出し、グラフト変性体 (L) を得た。

【0057】このとき、グラフト変性体 (L) 中のスチレン重合体の数平均重合度は 4.6、グラフト効率は 40% であった。また、このグラフト変性体 (L) は単一相構造であった。

40 (比較例 5、グラフト変性体 (M) の製造) 熱可塑性ポリオレフィン系エラストマーを熱可塑性ポリスチレン系エラストマー「TR 1000」(商品名、日本合成ゴム(株)製)に変更した以外は比較例 4 を繰り返した。その結果、押出機中でのゲル化が激しく、所望のグラフト変性体を得ることは出来なかった。

(比較例 6、グラフト変性体 (N) の製造) 比較例 1 においてブレンドする際に、さらにジクミルベルオキシド「パークミル D」(商品名、日本油脂(株)製) 10 g を添加した以外は比較例 1 を繰り返してグラフト変性体 (N) を得た。

【0058】このとき、ブレンド体(N)中のスチレン-アクリロニトリル共重合体のグラフト効率は0.1%以下であった。また、このブレンド体(N)中に分散している樹脂の平均粒子径は10~12 μ mであり、比較例1のブレンド体(1)と大差がなかった。

(比較例7~10)グラフト共重合体に代えて、熱可塑性ポリオレフィン系エラストマー(TPO)、熱可塑性ポリスチレン系エラストマー(SBC)、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー(TPU)及びアクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)をそれぞれ単独で使用した。各比較例の組成を表2に示す。

(比較例11、グラフト共重合体(S)の製造)実施例1において、 α -ブチルベルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート6gを45gに変更した以外は実施例1を繰り返したが、押出機中でのゲル化が激しく、所望のグラフト共重合体は得られなかった。但し、グラフト化前駆体中のスチレン重合体の活性酸素量は0.73重量%を超える量であった。

【0059】なお、表2における略号は次の意味を表す。

O: TPO「サントプレン 101-80」(商品名、三菱モンサント化成(株)製)

P: SBC「TR 1000」(商品名、日本合成ゴム(株)製)

Q: TPU「クラミクロン U3190」(商品名、ク

* ラレ(株)製)

R: AS「サンレックス SAN-C」(商品名、三菱モンサント化成(株)製)

また、実施例1~8、比較例1~10で製造した樹脂、及び用いた樹脂の物性試験結果を表1及び表2に示す。

【0060】なお、試験法は次のようである。

(1) 引張試験 : JIS K6301

(2) ビカッ軟化温度 : JIS K7206

(3) 流動性(スパイラルフロー)

10 成形温度180℃において、射出成形機(田端機械工業(株)製、TS-35-FV25型)に半円状の Φ 4.8mmスパイラル溝を有する金型を装着した。そして、射出速度95%、射出圧力1000kg/cm²、金型温度40℃の条件で、射出成形を行い、成形されたスパイラル長さを測定し、流動性の指標とした。

【0061】(4) 射出成形品の外観

成形品の表面のフローマーク、肌荒れ、シルバーストリーク、ブルーミングなどの有無を目視で判定した。

【0062】判定基準 ◎: フローマーク、肌荒れ等全くなし

○: 若干のフローマーク有り

×: フローマーク、肌荒れ等が激しい

【0063】

【表1】

*

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8
グラフト共重合体	A	B	C	D	E	F	G	H
引張最大強さ(kg/cm ²)	237	241	240	213	209	206	301	198
引張破断点伸び(%)	480	460	430	810	800	830	630	360
ビカッ軟化点(℃)	97	99	99	72	71	71	100	95
スパイラルフロー(mm)	540	535	540	490	480	490	470	430
射出成形品の外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

【0064】

【表2】

比較例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ブレンド体	I	J	K	—	—	—	—	—	—	—
グラフト変性体	—	—	—	L	M	N	—	—	—	—
TPO	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—
SBC	—	—	—	—	—	—	—	P	—	—
TPU	—	—	—	—	—	—	—	—	Q	—
AS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	R
引張最大強さ (kg/cm ²)	83	80	138	106	—	85	112	95	185	680
引張破断点 伸び(%)	45	80	60	480	—	49	500	850	650	2.0
ビカット軟 化点(℃)	72	54	87	81	—	73	85	60	100	100
スパイラル フロー (mm)	380	390	390	260	—	360	450	500	500	200
射出成形品 の外観	×	×	×	○	—	×	○	○	○	○

【0065】表1に示したように、この発明により得られる各実施例1～8のグラフト共重合体は、引張破断点伸びがいずれも360%以上であって柔軟性に優れるとともに、引張最大強さが198kg/cm²以上であって機械的強度に優れる。また、ビカット軟化点が高いことから、耐熱性が良好であり、スパイラルフローのスパイラル長さも長いので成形加工性に優れている。加えて、成形品の外観にも優れている。

【0066】さらに、実施例1～7では所定のグラフト化前駆体を調製し、それを熔融混練してグラフト化させたことから、グラフト効率が良く、しかも容易な操作でグラフト共重合体を製造することができた。

【0067】一方、表2に示したように、比較例1～3のブレンド体では、引張破断点伸びや引張最大強さが低く、柔軟性や機械的強度に欠ける上に、成形品の外観も不良である。比較例4～6のグラフト変性体では成形性

が悪く、外観も不良となる場合がある。比較例6～10では柔軟性、耐熱性、機械的物性、成形加工性及び外観のいずれかの特性が不良となる。

【0068】

- 30 【発明の効果】以上詳述したように、第1の発明のグラフト共重合体によれば、熱可塑性エラストマーの柔軟性を維持しながら耐熱性、機械的物性、成形加工性及び成形品の外観に優れるという効果を奏する。また、第2の発明のグラフト共重合体の製造方法によれば、熱可塑性エラストマーセグメントとビニル系重合体セグメントとからなるグラフト共重合体をグラフト効率が良く、しかも容易に得ることができるという優れた効果を奏する。それゆえ、このグラフト共重合体は、自動車部品、電気・電子部品、その他の工業部品などの分野において成形
- 40 材料、改質剤、相溶化剤などとして極めて有用である。